

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Akira FUJIMOTO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: DISPLAY DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING TRANSPARENT SUBSTRATE FOR  
DISPLAY DEVICE

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-049612	February 26, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

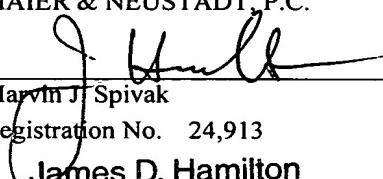
- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)  
 are submitted herewith  
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

  
James D. Hamilton  
Registration No. 28,421

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

03S1042

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 2月 26日

出願番号 Application Number: 特願 2003-049612

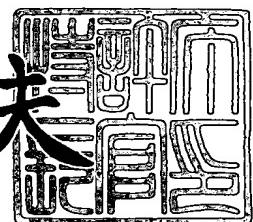
[ST. 10/C]: [JP 2003-049612]

出願人 Applicant(s): 株式会社東芝

2003年10月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 A000204731  
【提出日】 平成15年 2月26日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 33/00  
【発明の名称】 表示装置および表示装置用透明基板の製造方法  
【請求項の数】 6  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内  
【氏名】 藤本 明  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内  
【氏名】 浅川 鋼児  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003078  
【氏名又は名称】 株式会社 東芝  
【代理人】  
【識別番号】 100058479  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鈴江 武彦  
【電話番号】 03-3502-3181  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100091351  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 河野 哲

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100088683**【弁理士】****【氏名又は名称】** 中村 誠**【選任した代理人】****【識別番号】** 100108855**【弁理士】****【氏名又は名称】** 蔵田 昌俊**【選任した代理人】****【識別番号】** 100084618**【弁理士】****【氏名又は名称】** 村松 貞男**【選任した代理人】****【識別番号】** 100092196**【弁理士】****【氏名又は名称】** 橋本 良郎**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 011567**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表示装置および表示装置用透明基板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、この基板上に形成され、表示領域を含む複数の層からなる積層構造とを具備する表示装置であって、表示側最外表面および前記層間の界面の少なくとも一方に凹凸を有し、前記凹凸の凸部は、平均円相当直径が50 nm以上250 nm以下、平均高さが100 nm以上500 nm、円形度係数が0.6以上1以下、面積占有率が20%以上75%以下であることを特徴とする表示装置。

【請求項 2】 前記基板は透明基板であり、

前記積層構造は、前記透明基板の直上に形成された一対の電極と、この一対の電極により挟持された発光層とを含み、

前記凹凸は、前記透明基板の少なくとも一方の表面に存在し、

有機EL表示装置であることを特徴とする請求項 1 に記載の表示装置。

【請求項 3】 前記基板は、 TFT 基板であり、

前記積層構造は、液晶層と、この上に形成され、カラーフィルターおよびブラックマトリックスが形成された透明基板を含むカラーフィルター基板とを含み、

前記凹凸は、前記透明基板と前記ブラックマトリックスとの界面、および最外面の少なくとも一方に存在し、

液晶表示装置であることを特徴とする請求項 1 に記載の表示装置。

【請求項 4】 前記基板は透明支持基板であり、

前記積層構造は、一対の電極に挟持された放電セルと、最表面を覆う表示側透明電極とを具備し、

前記凹凸は、前記表示側透明基板の少なくとも一方の表面に存在し、

プラズマディスプレイであることを特徴とする請求項 1 に記載の表示装置。

【請求項 5】 透明基板の少なくとも一方の表面に、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有するポリマー層を形成する工程、

前記ポリマー層にアニール処理を施して、前記ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを相分離させる工程、

前記相分離したブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーの一方の相を除去して、残りの相からなるパターンを有するマスク層を形成する工程、および前記マスク層のパターンを前記透明基板の表面に転写して以下の条件を満たす凸部を有する凹凸を形成する工程を具備することを特徴とする表示装置用透明基板の製造方法。

- (1) 平均円相当直径が50nm以上250nm以下、平均高さが100nm以上500nm
- (2) 円形度係数が0.6以上1以下
- (3) 面積占有率が20%以上75%以下。

【請求項6】 錄型用基板上に、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有するポリマー層を形成する工程、

前記ポリマー層にアニール処理を施して、前記ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを相分離させる工程、

前記相分離したブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーの一方の相を除去して、残りの相からなるパターンを有するマスク層を形成する工程、

前記マスク層のパターンを前記録型用基板の表面に転写して凹凸を形成し、録型パターンを得る工程、

透明基板の少なくとも一方の表面に、レジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜に前記録型パターンを押圧して、凹凸からなるレジストパターンを形成する工程、および

前記レジストパターンをマスクとして用いて前記透明基板を加工して、以下の条件を満たす凸部を有する凹凸を形成する工程を具備することを特徴とする表示装置用透明基板の製造方法。

- (1) 平均円相当直径が50nm以上250nm以下、平均高さが100nm以上500nm
- (2) 円形度係数が0.6以上1以下
- (3) 面積占有率が20%以上75%以下。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、表示装置および表示装置用透明基板の製造方法に係り、特に、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子、液晶表示装置、およびプラズマディスプレイといった表示装置、ならびにそれらに用いられる透明基板の製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

LCD、PDP、有機EL素子等の表示装置を構成するガラス基板、透明電極、そして有機膜などは屈折率が高く、ガラス表面、および透明電極、有機膜などの界面での反射に起因して光の損失の問題が生じている。このため、装置内部で発生した、もしくは内部に導入された光を効率よく外部に取り出すことが困難である。

**【0003】**

また、表示装置の表示側から見た反射率が、装置内部のカラーフィルター部のブラックマトリックス（BM）では10～15%であり、大気と装置表面との間では3～5%であるため、反射やグレアの問題が生じている。

**【0004】**

その対策として、屈折率の異なる複数の物質を反射防止膜として、表示装置の表面に多層に形成する方法や、表面にフッ素系化合物の低屈折率物質（1.35～1.4）をコーティングする方法が採用されている。また、BM部においては、材料を低反射構造（Cr/CrO<sub>x</sub>またはMo/MoO<sub>x</sub>）とすることによって反射率を低減している。しかしながら、多層膜は特性面では優れるものの、膜厚の制御が難しくコストは割高となる。一方、低屈折率物質は、反射率は2%と低くはなるが充分であるとはいえない。BM部に関しては、低反射構造でも反射率は3%ほどあり、依然として不充分である。

**【0005】**

光の取り出し効率を高める、または反射率を低減するために、半導体またはガラス表面にナノメートルサイズの規則的構造を施すことによって高透過、低反射することが検討されている（例えば、非特許文献1参照）。しかしながら、反射

防止効果が期待できる規則的構造はナノメートルサイズでことから、最新のエキシマレーザーを用いた光リソグラフィでさえ限界に近い値である。これを達成するには、電子ビームによる描画・エッチング等により規則的構造を作製しなければならない。このため、製造コストは高く、生産性も悪く実用的ではない。しかも、規則的構造をナノサイズで作製しなくてはならないことから、プロセスに対する余裕がない。

#### 【0006】

また、表面を粗面化する技術として、塩酸、硫酸、過酸化水素、もしくはこれらの混合液で表面処理を施して粗面化する技術が知られている（例えば、特許文献1および特許文献2参照）。しかしながら、これらの方は、基板の結晶性の影響を受け、露出面方位によって粗面化できる面とできない面が発生する。もちろん、ガラスなどのアモルファスの物質では、粗面化は基本的に不可能である。このため、常に表面が粗面化できるとは限らず、光取り出し効率の向上には制約があった。

#### 【0007】

##### 【非特許文献1】

Applied Physics Letters, 142, vol 78, 2001, Jpn. J. Appl. Phys., L735, vol 39, 2000

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開2000-299494号

#### 【0009】

##### 【特許文献2】

特開平4-354382号公報

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、装置内部の光を効率よく取り出し、かつ表示側の反射率を低減した表示装置を提供することを目的とする。

### 【0011】

また本発明は、こうした表示装置を、高い生産性をもって安価に得るための透明基板の製造方法を提供することを目的とする。

### 【0012】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明の一態様にかかる表示装置は、基板と、この基板上に形成され、表示領域を含む複数の層からなる積層構造とを具備する表示装置であって、表示側最外表面および前記層間の界面の少なくとも一つに凹凸を有し、前記凹凸の凸部は、平均円相当直径が50nm以上250nm以下、平均高さが100nm以上500nm、円形度係数が0.6以上1以下、面積占有率が20%以上75%以下であることを特徴とする。

### 【0013】

本発明の一態様にかかる表示装置用透明基板の製造方法は、透明基板の少なくとも一方の表面上に、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有するポリマー層を形成する工程、

前記ポリマー層にアニール処理を施して、前記ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを相分離させる工程、

前記相分離したブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーの一方の相を除去して、残りの相からなるパターンを有するマスク層を形成する工程、および

前記マスク層のパターンを前記透明基板の表面に転写して、以下の条件を満たす凸部を有する凹凸を形成する工程を具備することを特徴とする。

### 【0014】

(1) 平均円相当直径が50nm以上250nm以下、平均高さが100nm以上500nm

(2) 円形度係数が0.6以上1以下

(3) 面積占有率が20%以上75%以下。

### 【0015】

本発明の他の態様にかかる表示装置用透明基板の製造方法は、鋳型用基板上に、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有するポリマー層を形成す

る工程、

前記ポリマー層にアニール処理を施して、前記ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを相分離させる工程、

前記相分離したブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーの一方の相を除去して、残りの相からなるパターンを有するマスク層を形成する工程、

前記マスク層のパターンを前記鋳型用基板の表面に転写して凹凸を形成し、鋳型パターンを得る工程、

透明基板の少なくとも一方の表面に、レジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜に前記鋳型パターンを押圧して、凹凸からなるレジストパターンを形成する工程、および

前記レジストパターンをマスクとして用いて前記透明基板を加工して、以下の条件を満たす凸部を有する凹凸を形成する工程を具備することを特徴とする。

#### 【0016】

(1) 平均円相当直径が 50 nm 以上 250 nm 以下、平均高さが 100 nm 以上 500 nm

(2) 円形度係数が 0.6 以上 1 以下

(3) 面積占有率が 20 % 以上 75 % 以下。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

まず、本発明の原理について説明する。

#### 【0018】

本発明者らは、表示装置の光取り出し効率を高めるとともに反射率を低減するために、表面および層間構造を検討した結果、次のような構造が最適であることを見出した。すなわち、本発明の実施形態にかかる表示装置は、表示側最外表面、および少なくとも一つの層間の界面の少なくとも一方にナノメートルサイズの微細な凹凸構造を有する素子である。しかも、凹凸の凸部は、以下の条件を満たさなければならない。

#### 【0019】

(1) 平均円相当直径は 50 nm 以上 250 nm 以下、平均高さは 100 nm 以

上 500 nm 以下

- (2) 円形度係数は 0.6 以上 1 以下
- (3) 面積占有率は 20 以上 75 % 以下。

#### 【0020】

光の透過率向上と反射率低減とを達成するためには、可視光が反応する大きさを考慮して、その表面構造を定義しなければならない。

#### 【0021】

光の散乱を生じる表面および界面構造において、表面および界面構造体の大きさが大きい物ほど光に対して影響が大きく、その効果は大きさの 2 乗に比例する。そのため、微細な凹凸の凸部の平均円相当直径は、可視光波長の 1/20 以上であることが好ましい。平均円相当直径が、これより小さい場合には、レイリー散乱領域を外れてしまい、凹凸の効果が急速に失われてしまう。より好ましい範囲は、光の波長の 1/10 程度以上である。

#### 【0022】

平均円相当直径が大きく光の波長レベルの程度、つまり光の波長と同等以上になると、光が凹凸自体の形状を認識するようになるため、屈折率勾配（グラジュエントインデックス）の効果が失われてしまい好ましくない。さらに、平均円相当直径は、光が凹凸の形を認識できない大きさである光の波長の 1/4 程度以下が望ましい。

#### 【0023】

可視光の波長は 400 ~ 800 nm 程度の範囲内であるので、凸部の平均円相当直径は 50 nm 以上 250 nm 以下の範囲内に規定され、その占有率は 20 % 以上 75 % 以下の範囲内に規定される。占有率が 20 % 未満と低い場合には、平坦部分が光の波長以上の大きさになって平坦部が認識されてしまう。一方、占有率が 75 % を超えるということは凹凸の凸部分が接触した状態となり、実質的に円相当直径は請求項の範囲外となるため、光が形状を認識し屈折率勾配の効果が失われてしまうという不都合が生じる。

#### 【0024】

また、凸部の円形度係数は、0.6 以上 1 以下の範囲内に規定される。円形度

係数は、 $(4\pi \times \text{面積} / (\text{周囲長})^2)$  で定義され、この係数が 0.6 未満の場合、凸部はほとんど円形とはいえない。このため、凹凸の存在が光に認識されてしまう。

### 【0025】

凸部の高さに関しても、上述と同様の議論が適用できる。上述した凹凸の大きさは光の波長より小さいため、光は個々の凹凸ではなく、平均値を感じることになる。このため、屈折率の高い発光層と屈折率の低い媒体とが存在するとき、光が感じる屈折率は、凹凸が形成された発光面に対して平行の面での屈折率の平均値となる。この屈折率の平均値が発光層から滑らかに減少して、外部に達するのが望ましい。そして、屈折率のグラジュエントを付けるためには、凸部の形は円錐形に近い方が好ましい。

### 【0026】

具体的には、凸部の平均高さは、光の波長の  $1/10$  以上であることが要求される。これより小さないと、屈折率が非常に短い距離で変化することになり、グラジュエントインデックスとして効果がなくなってしまうのと同じ原理により、凹凸の効果が急速になくなってしまう。凹凸の効果は凹凸の大きさの 2 乗で効くため、凹凸の効果を保つには凸部の平均高さは、光の波長の  $1/5$  程度以上であることがより好ましい。一方、平均高さが高すぎる場合には、屈折率勾配（グラジュエントインデックス）の効果がなくなってしまう。そのため、平均高さは、光が凹凸の形を全く認識しない高さである光の波長の 1 以下程度であることが要求される。よって、凹凸の凸部の平均高さは、 $100\text{ nm}$  以上  $500\text{ nm}$  以下の範囲内に規定される。

### 【0027】

上述したような光が凹凸形状として認識できない波長と同程度、あるいはその波長以下である微細な凹凸構造は、自然界に存在する自己組織化力をを利用して形成できる。

### 【0028】

ブロックコポリマーの自己組織化パターンを利用するので、エキシマレーザーを用いた露光装置や電子線描画装置などの大規模な設備投資は必要とされない。

L S I で用いられている装置やプロセスがそのまま使えるため、容易に適応することができる。

### 【0029】

本発明の実施形態にかかる表示装置は、有機E L 素子、L C D 、およびP D P とすることができます、それぞれについて説明する。

### 【0030】

#### (有機E L 素子)

図1は、本発明の一実施形態にかかる有機E L 素子の構造を表わす断面図である。図示するように、有機E L 素子は直流駆動の発光ダイオードであり、ガラスまたはプラスチックからなる透明基板11a上には、陽極12、正孔注入層（正孔輸送層）13、発光層14、および陰極15が順次形成されている。図示する有機E L 素子10においては、透明基板11aの両方の表面に凹凸が形成されているが、少なくとも一方の表面に上述した特定の凹凸が形成されればよい。これ以外の条件は特に限定されず、透明基板上に形成される層構成も以下のように変更することができる。

### 【0031】

- 1) 電極（陰極）/発光層/正孔注入層/電極（陽極）
- 2) 電極（陽極）/発光層/電子注入層/電極（陰極）
- 3) 電極（陽極）/正孔注入層/発光層/電子注入層（電子輸送層）/電極（陰極）
- 4) 電極（陽極または陰極）/発光層/電極（陰極または陽極）

陽極12は、例えばインジウム錫酸化物（ITO）等の仕事関数の大きな導電性材料から形成することができ、その厚さは、通常80～150nm程度である。

### 【0032】

陽極12上には、真空蒸着法などによって正孔注入層13、さらに必要に応じて電子注入層を形成する。

### 【0033】

電子注入層および正孔注入層13は、それぞれ電荷の注入性、電荷の輸送性、電荷に対する障壁性のいずれかを有する層である。発光層14では、電子と正孔

とが再結合して光が発生する。これらの層は、有機材料および無機材料のいずれを用いて構成してもよく、厚さは 10 ~ 300 nm 程度とすることができる。

#### 【0034】

陰極 15 は、例えばアルミニウム、マグネシウム、インジウム、銀または各々の合金等の仕事関数が小さな金属から形成され、その厚さは 10 ~ 500 nm 程度とすることができる。

#### 【0035】

図 1 に示した有機 EL 素子 10 における透明基板 11a は、以下のような方法により製造することができる。

#### 【0036】

図 2 は、本発明の一実施形態にかかる表示装置用透明基板の製造方法を表わす工程断面図である。

#### 【0037】

まず、ミクロ相分離構造形成組成物であるブロックコポリマーを溶剤に溶解して溶液を調製しておく。なお、ミクロ相分離構造形成組成物については、後述する。得られた溶液を透明基板 11 の両面にスピンドルコート法により塗布した後、ブリーベークして溶剤を気化することによって、図 2 (a) に示すようにマスク材料となるポリマー層 16 を形成する。続いて、窒素雰囲気中でアニールを行なって、ブロックコポリマーの相分離を生じさせる。

#### 【0038】

次いで、ブロックコポリマーが相分離したマスク材料層 16 をエッティングガス流通下でリアクティブイオンエッティング (RIE) する。このとき、ブロックコポリマーを構成している複数のポリマーフラグメントのエッティング速度差によつて、いずれかのポリマーフラグメントの相が選択的にエッティングされる。その結果、図 2 (b) に示すように、残部のポリマーフラグメントからなるパターン (マスク層) 16a が形成される。

#### 【0039】

さらに、ポリマーフラグメントのパターン 16a をマスクとして用いて、フッ素系のエッティングガスにより透明基板 11 を RIE することにより、透明基板 1

1の表面には微細な凹凸パターンが形成される。ポリマーフラグメントパターン16aをO<sub>2</sub>アッシャーにより除去することによって、図2(c)に示すように、微細な凹凸が表面に形成された透明基板11aが得られる。

#### 【0040】

あるいは、微細な凹凸を有する透明基板11aは、インプリントにより製造することができる。

#### 【0041】

図3は、本発明の他の実施形態にかかる表示装置用透明基板の製造方法を表わす工程断面図である。

#### 【0042】

まず、ミクロ相分離構造形成組成物であるブロックコポリマーを溶剤に溶解して溶液を調製しておく。この溶液をインプリントの原盤となるインプリント用基板18上にスピンドルコート法により塗布した後、プリベークして溶剤を気化することによって、図3(a)に示すようにマスク材料層16を形成する。インプリント用基板18としては、例えば、ニッケル、シリコン等を用いることができる。続いて、窒素雰囲気中でアニールを行なって、ブロックコポリマーの相分離を生じさせる。

#### 【0043】

次いで、ブロックコポリマーが相分離したマスク材料層16を、エッチングガス流通下でRIEする。このとき、ブロックコポリマーを構成している複数のポリマーフラグメントのエッチング速度差によって、いずれかのポリマーフラグメントの相が選択的にエッチングされる。その結果、図3(b)に示すように、残部のポリマーフラグメントからなるパターン16aが形成される。

#### 【0044】

その後、ポリマーフラグメントのパターン16aをマスクとして用いて、フッ素系のエッチングガスによりインプリント用基板18をRIEすると、インプリント用基板18の表面には微細な凹凸パターンが形成される。ポリマーフラグメントパターン16aをO<sub>2</sub>アッシャーにより除去することによって、図3(c)に示すように凹凸が形成されたインプリント用原盤18aが得られる。

### 【0045】

一方、図3（d）に示すように、透明基板11の両面にポリマーを塗布し、ブリベークして溶剤を気化することによりポリマー膜19を形成する。ここでのポリマーとしては、例えば、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）等を用いることができる。また、ポリマー膜19の膜厚は材料の屈折率等に応じて適宜決定することができるが、200～500nm程度とすればよい。

### 【0046】

前述のインプリント用基板18aを、図3（e）に示すようにポリマー膜19に原盤を押し付ける。このときの条件は、ポリマーのガラス転移温度よりも50℃以上の高い温度とし、真空中もしくは常圧窒素雰囲気下において数10MPaの圧力とする。これによって、ポリマー膜19には、インプリント用基板18a表面の微細な凹凸が転写される。

### 【0047】

その凹凸をマスクとして用いて透明基板11をフッ素系のエッチングガスによりRIEすると、ガラス表面に微細な凹凸パターンが形成される。残ったポリマー膜19をO<sub>2</sub>アッシャーにより除去することによって、図3（f）に示すように、両面に微細な凹凸が形成された透明基板11aが得られる。

### 【0048】

また、以下のようなパターントランスマスク技術を採用すれば、アスペクト比の高い凸部を有する凹凸を透明基板11a表面に形成することができる。

### 【0049】

図4は、本発明の他の実施形態にかかる表示装置用透明基板の製造方法を表わす工程断面図である。

### 【0050】

まず、図4（a）に示すように、透明基板11上に、レジスト膜17およびSOG（スピノングラス）膜20を介してマスク材料層16を形成する。レジスト膜17は、パターントランスマスク層として機能する。

### 【0051】

パターントランスマスク層は、マスク材料層16の下方に設けられ、マスク材

料層16に形成されたパターンが転写される層である。マスク材料層16のポリマーのうちエッティング耐性の弱い相がエッティングされた後、それに引き続きパターントランスマスク層がエッティングされる。パターントランスマスク層は、マスク材料層のうちエッティング耐性の高い相がエッティングされる前にエッティングが完了するように、その厚みおよびエッティング速度を形成することが望まれる。例えば、パターントランスマスク層は、マスク材料層となるブロックコポリマーのうちドライエッティング速度が速いポリマーと比較して、ドライエッティング速度が0.1以上であることが好ましく、さらには1以上、より好ましくは2以上であることが望ましい。

#### 【0052】

パターントランスマスク層は、例えばポリシランを用いて形成することができる。ポリシランとしては、例えば、ポリ(メチルフェニルシラン)、ポリ(ジフェニルシラン)、ポリ(メチルクロロメチルフェニルシラン)などが挙げられる。また、ポリシランは、ホモポリマーでもコポリマーでもよく、2種以上のポリシランが酸素原子、窒素原子、脂肪族基、芳香族基を介して互いに結合した構造を有するものでもよい。ポリシランと炭素系ポリマーとを共重合させた有機ケイ素ポリマーを用いることもできる。

#### 【0053】

ポリシランの分子量は特に限定されないが、 $M_w = 2000 \sim 1000000$ 、さらに $M_w = 3000 \sim 100000$ の範囲のものが好ましい。分子量が小さすぎるとポリシラン膜の塗布性やエッティング耐性が悪化する。また、上層にSOG膜を形成する際に再溶解して、SOG膜とパターントランスマスク膜であるポリシラン膜とがミキシングを起こすことがある。一方、分子量が高すぎると、ポリシランの塗布溶媒への溶解性が低下してしまう。

#### 【0054】

なお、ポリシランは酸化されやすく、エッティング特性が変化しやすいため、酸化防止剤または光劣化防止剤を添加することが好ましい。これらの添加量は特に限定されないが、0.01～10wt%、さらに0.05～2wt%であることが好ましい。添加量が少なすぎると添加効果が得られず、添加量が多すぎるとポ

リシランのエッティング耐性が悪化するおそれがある。

#### 【0055】

すでに説明したような手法により、マスク材料層16中のブロックコポリマーに相分離を生じさせた後、ドライもしくはウェットでエッティングを行なう。こうしてブロックコポリマーの1つの相のみを選択的に除去して、図4（b）に示すように残部のポリマーフラグメントからなるパターン16aを形成する。このポリマーフラグメントパターン16aをマスクとして用いて、SOG層20をエッティングすることにより、SOGパターン20aが形成される。

#### 【0056】

さらに、SOGパターン20aをマスクとして用いてパターントランスファー層17をエッティングすることによって、図4（c）に示すようにパターン17aが形成される。こうして、ブロックコポリマーのミクロ相分離パターンを、パターントランスファー層17に転写することが可能である。

#### 【0057】

SOGパターン20aおよびパターン化されたパターントランスファー層17aをマスクとして用いて、透明基板11をエッティングする。その結果、図4（d）に示すようにアスペクト比が高い凸部を有する凹凸が形成された透明基板11aを得ることができる。

#### 【0058】

微細な凹凸が表面に形成された透明基板11aの上に、蒸着法またはスパッタリング法によりITO薄膜を堆積して陽極12を形成する。さらに、正孔注入層13、発光層14および陰極15を、蒸着、スパッタもしくは塗布法により形成することによって、図1に示した有機EL素子が得られる。必要に応じて、所定の層に電子注入層を形成してもよい。

#### 【0059】

電子注入層、正孔注入層、および発光層といった層は、例えばスピンドルコート法やキャスト法により形成してもよい。この場合は、有機材料または無機材料を揮発性の溶媒に溶解して原料溶液を調製し、陽極が形成された透明基板を必要に応じて回転させつつ、原料溶液を塗布して塗膜を形成した後、溶媒を蒸発させるこ

とによって薄膜が得られる。

#### 【0060】

いずれの手法により成膜した場合でも、各層を形成する際には、透明基板表面の微細な凹凸が履歴されることになるので、自己的に各界面での微細な凹凸形状が得られる。積層構造における界面に微細な凹凸が形成されているので、界面での反射を減少させることができ透過率を向上させることができる。しかも、表示側最表面にも同様の凹凸が存在することから、反射防止という効果も得られる。

#### 【0061】

次に、液晶表示装置（LCD）について説明する。

#### 【0062】

図5は、本発明の他の実施形態にかかる表示素子であるLCDの構成を表わす断面図である。

#### 【0063】

図示するLCD21においては、液晶層31が、ポリイミド膜32を介してTFT基板25とカラーフィルター基板30とにより挟持されている。TFT基板25は、駆動素子（TFT）23および透明電極（ITO）24が形成されたガラス基板22を有し、カラーフィルター基板30は、カラーフィルター27およびブラックマトリックス（BM）26、保護膜28およびITO膜29が順次形成されたガラス基板22aを有する。

#### 【0064】

ガラス基板22および22aの表面には、接着層33を介して偏光板34が形成されている。

#### 【0065】

カラーフィルター基板30においては、透明基板22aとBM26との界面に微細な凹凸が形成されている。さらに、最外表面の偏光板34にも、同様の凹凸が形成されている。

#### 【0066】

表面に微細な凹凸を有する透明基板22aは、すでに説明したような方法により製造することができる。また、微細な凹凸を有する偏光板は、偏光子用の保護

フィルムに同様の手法により凹凸を形成し、これを偏光子に貼り合わせることによって、製造することができる。

### 【0067】

図6には、本発明の実施形態にかかるLCDの製造方法の一例を表わす断面図を示す。

### 【0068】

すでに説明したような手法により、表面に微細な凹凸が形成された透明基板22aを準備しておく。この透明基板22a上に、図6(a)に示すように、Cr、Cr/CrO<sub>x</sub>、Mo、あるいはMo/MoO<sub>x</sub>を、マスク蒸着法またはリフトオフ法により成膜して、BM層26をする。透明基板22aの表面に形成された微細な凹凸を履歴しながらBM層26が形成されることから、自己的に透明基板22a・BM26間での微細な凹凸形状が得られる。透明基板22aとBM26との界面に形成された凹凸は、反射率を低減するために作用する。

### 【0069】

その後、三原色であるRed、Green、Blue(以下RGB)用の顔料を塗布し、フォトマスクによるパターニングを行なって、カラーフィルター27を形成する。図6(b)に示すように、カラーフィルター27上には保護膜28を形成し、透明基板22aの対向する側には、上述したように準備された偏光板34を、接着層33を介して貼り付ける。最外層である偏光板34の表面に形成された凹凸により、透過率を高めるとともに反射率をよりいっそう低減することができる。

### 【0070】

さらに、保護膜28上にITO電極29を形成することによって、カラーフィルター基板30が得られる。

### 【0071】

こうして作製されたカラーフィルター基板30と、駆動素子および透明電極が形成されたTFT基板25とによって液晶層31を挟持することによって、図5に示したLCDが完成する。

### 【0072】

次に、プラズマディスプレイ（PDP）について説明する。

#### 【0073】

図7は、本発明の他の実施形態にかかる表示素子であるPDPの構成を表わす断面図である。

#### 【0074】

図示するPDP36においては、保護膜39a, 39bを介して一対の電極38a, 38bに挟持された放電セル40が、ガラス基板からなる透明支持基板37上に配置されている。放電セル40は、障壁41および蛍光体42を含み、電極38b上には、ガラス基板からなる表示側透明基板43が設けられる。

#### 【0075】

表示側透明基板43の両面には、すでに説明したような微細な凹凸が形成されている。微細な凹凸を有する表示側透明基板43は、すでに説明したような方法により製造することができる。

#### 【0076】

こうした表示側透明基板43上には、表示電極、バス電極を印刷やスッパタリング、露光を施して形成する。さらにその上に、MgO層を蒸着法やスパッタリング法により形成することによって、自己的に界面での凹凸形成することにより図7に示すPDPが得られる。積層構造における界面に微細な凹凸が形成されているので、界面での反射を減少させることができ透過率を向上させることができる。しかも、表示側透明基板43の表面にも同様の凹凸が存在することから、反射防止という効果も得られる。

#### 【0077】

次に、ミクロ相分離構造形成組成物について詳細に説明する。

#### 【0078】

上述したように、本発明の実施形態にかかる方法においては、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーの薄膜を形成してミクロ相分離（ブロックコポリマーの分子内での相分離）させた後、1つのポリマー相を選択的に除去し、これによりナノメートルサイズのパターンを有する多孔質膜を形成する。得られた多孔質膜は下地をエッチングしてパターンを転写するためのマスクとして用いるこ

とができる。

### 【0079】

ミクロ相分離構造から1つのポリマー相を選択的に除去するには、2つのポリマー相の間での、ドライエッチング速度の差、エネルギー線に対する分解性の差、または熱分解性の差を利用する。いずれの方法を用いた場合でも、リソグラフィー技術を用いる必要がないので、スループットが高く、コストを低減することができる。

### 【0080】

まず、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーについて説明する。ブロックコポリマーとは、複数のホモポリマー鎖がブロックとして結合した直鎖コポリマーをさす。ブロックコポリマーとしては、例えば、繰り返し単位Aを有するAポリマー鎖と繰り返し単位Bを有するBポリマー鎖とが末端同士で結合した、  
 - (A A · · A A) - (B B · · B B) - という構造のA-B型ジブロックコポリマーが挙げられる。

### 【0081】

3種以上のポリマー鎖が結合したブロックコポリマーを用いることもできる。トリブロックコポリマーの場合、A-B-A型、B-A-B型、A-B-C型のいずれでもよい。1種または複数種のポリマー鎖が中心から放射状に延びたスター型のブロックコポリマーを用いることもできる。またさらに、ブロックが4つ以上の(A-B)<sub>n</sub>型または(A-B-A)<sub>n</sub>型などのブロックコポリマーを用いてもよい。

### 【0082】

一方、グラフトコポリマーは、あるポリマーの主鎖に、他のポリマー鎖が側鎖としてぶら下がった構造を有する。グラフトコポリマーでは、側鎖に数種類のポリマーをぶら下げることができる。また、A-B型、A-B-A型、B-A-B型などのブロックコポリマーにCポリマー鎖がぶら下がったようなブロックコポリマーとグラフトコポリマーとの組み合わせでもよい。

### 【0083】

ブロックコポリマーは、グラフトコポリマーと比較して、分子量分布の狭いポ

リマーを得やすく、組成比も制御しやすいので好ましい。以下においてはブロックコポリマーを例に挙げて説明するが、ブロックコポリマーに関する記載はそのままグラフトコポリマーにも適用することができる。

#### 【0084】

ブロックコポリマーやグラフトコポリマーは、種々の重合法で合成可能であるが、最も好ましい方法はリビング重合法である。リビングアニオン重合法またはリビングカチオン重合法では、1種のモノマーをアニオンまたはカチオンを生成する重合開始剤により重合を開始させ、他のモノマーを逐次的に添加することによりブロックコポリマーを合成することができる。モノマーとしては、例えばビニル化合物やブタジエンなどの二重結合を有するモノマー、エチレンオキシドなどの環状エーテルモノマー、または環状オリゴシロキサンモノマーなどが用いられる。

#### 【0085】

リビングラジカル重合法により、ブロックコポリマーやグラフトコポリマーを合成することもできる。リビング重合法では、分子量やコポリマー比を精密に制御することができ、分子量分布の狭いブロックコポリマーが得られる。リビング重合法を用いる際には、溶媒を金属ナトリウムなどの乾燥剤で十分乾燥し、凍結乾燥や不活性ガスなどのバーリングなどの方法により酸素の混入を防止することが好ましい。

#### 【0086】

重合反応は、不活性ガス気流下において、好ましくは2気圧以上の加圧条件下で行なうことが好ましい。加圧条件下での重合は、反応容器外からの水分や酸素などの混入を効果的に防止することができ、しかも比較的低コストで反応プロセスを実施できるので好ましい。

#### 【0087】

ポリマー鎖同士を接続する化学的な結合は、結合強度の面から共有結合が好ましく、特に炭素-炭素結合または炭素-ケイ素結合であることがより好ましい。

#### 【0088】

ブロックコポリマーやグラフトコポリマーの合成は、一般的なラジカル重合法

に比べて装置やスキルが必要なため、主に研究室レベルで用いられている。コスト面から、現在のところ工業的な応用はごく限られている。しかしながら、電子産業のように付加価値の高い製品を製造する分野では、ブロックコポリマーやグラフトコポリマーを用いても十分な費用対効果が得られる。

#### 【0089】

フローリー-ハギンス (F l o r y - H a g g i n s) の理論によれば、一般的にAポリマーおよびBポリマーが相分離するためには、混合の自由エネルギー $\Delta G$ が正にならなければならない。AポリマーとBポリマーとが相溶しにくく、2つのポリマー鎖の斥力が強い場合には、相分離を起こしやすい。また、ブロックコポリマーの重合度が大きいほどミクロ相分離を起こしやすので、分子量には下限値がある。

#### 【0090】

ただし、相分離構造を形成する各相のポリマーは、必ずしも相互に非相溶である必要はない。これらのポリマーの前駆体ポリマーが相互に非相溶であれば、ミクロ相分離構造を形成することが可能である。前駆体ポリマーを用いて相分離構造を形成した後、加熱、光照射、あるいは触媒添加などにより反応させて、目的のポリマーに変換することができる。この際、反応条件を適切に選択すれば、前駆体ポリマーによって形成された相分離構造が破壊されることはない。

#### 【0091】

AポリマーおよびBポリマーの組成比が50:50のときに、最も相分離が起こりやすい。これは、最も形成しやすいミクロ相分離構造がラメラ構造であることを意味する。逆に、一方のポリマーの組成を非常に高くして、他方のポリマーからなる小さい島を含む海島構造を形成することは困難な場合がある。したがって、所望のミクロ相分離構造を得るためにには、ブロックコポリマーの分子量が重要な要因となる。

#### 【0092】

ナノメートルサイズの凹凸構造の大きさをパターニングするために、本発明の実施形態にかかる方法においては、通常のブロックポリマーより大きな分子量のものが用いられる。このため必要な分子量は、数平均分子量が10万以上100

0万以下である。分子量が10万未満の場合には、必要とされる大きさに十分達しない。一方、1000万より大きいと粘度などが非常に高く、自己組織的に構造を形成することが不可能になる。このため所望のパターンを得ることができない。

#### 【0093】

本発明の実施形態にかかる方法において、自己組織化パターンを得た後、エッティングを用いて基板が加工される。自己組織化パターンは基板に対して水平方向の大きさより、垂直方向が大きいパターンを得るのは困難である。このため、分子量が小さく自己組織化構造が小さいと、それに依存してポリマー膜の膜厚が薄くなってしまう。このため、自己組織化できるパターンが小さい場合には、薄いエッティングマスクを用いる必要があり、エッティング工程に困難が生じる。このため、分子量は40万より大きい方が、エッティングが容易になる。また、用いられるポリマーは一般的にリビングアニオン重合法により合成されることから、水および酸素を非常に嫌う。しかしながら、通常、モノマーには水や酸素が多少含まれていて、これを完全に除去するのは極めて困難である。このため、分子量300万以上のポリマーの重合は非常に困難であるとされる。また、分子量300万を越えると、ポリマーを溶液にしたときの粘度が非常に高く、溶媒の濃度を十分に高めることができない。このため、塗布、乾燥時に塗りむらが現れることがある。

#### 【0094】

現実には、ブロックコポリマーの分子量を厳密に制御して重合することは非常に困難である。そこで、合成されたブロックコポリマーの分子量を測定し、所望の組成比となるように一方のホモポリマーをブレンドして組成比を調整してもよい。ホモポリマーの添加量は、ブロックコポリマー100重量部に対して、100重量部以下、好ましくは50重量部以下、より好ましくは10重量部以下に設定する。ホモポリマーの添加量が多すぎると、ミクロ相分離構造を乱すおそれがある。

#### 【0095】

また、ブロックコポリマーを構成する2種のポリマーの溶解度の差が大きすぎ

る場合には、A-B ブロックコポリマーと A ホモポリマーとの間で相分離が生じるおそれがある。この相分離を極力避けるためには、A ホモポリマーの分子量を下げることが好ましい。分子量の小さい A ホモポリマーをブレンドすると、フローリー-ハギンスの式におけるエントロピー項の負の値が大きくなり、A-B ブロックコポリマーと A ホモポリマーとが混合しやすくなるためである。また、A ホモポリマーの分子量は、ブロックコポリマー中の A ブロックの分子量より小さい方が熱力学的には安定である。熱力学的安定性を考えると、A ホモポリマーの分子量は、A-B ブロックコポリマーを構成する A ポリマーの分子量の 2/3 より小さいことがより好ましい。一方、A ホモポリマーの分子量が 1000 を下回ると A-B ブロックコポリマーの B ポリマーにも溶解するおそれがあるため好ましくない。また、ガラス転移温度を考慮すると A ホモポリマーの分子量は、300 以上であることがより好ましい。

#### 【0096】

以下、本発明の実施形態において用いられるミクロ相分離構造形成組成物の例を説明する。ミクロ相分離構造形成組成物は、ドライエッティング速度の差が大きい 2 種以上のポリマー鎖を含むブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有する。用いられるコポリマーは、モノマー単位の  $N / (N_c - N_o)$  の値（ここで、N はモノマー単位の総原子数、N<sub>c</sub> はモノマー単位の炭素原子数、N<sub>o</sub> はモノマー単位の酸素原子数）の比が 1.4 以上である 2 つのポリマー鎖を有する。2 つのポリマー鎖について  $N / (N_c - N_o)$  の値の比が 1.4 以上であることは、ミクロ相分離構造を形成する各ポリマー鎖のエッティング選択比が大きいことを意味する。すなわち、上述した要件を満たすミクロ相分離構造形成組成物をミクロ相分離させた後にドライエッティングすると、1 つのポリマー相が選択的にエッティングされ、他のポリマー相が残る。

#### 【0097】

以下、 $N / (N_c - N_o)$  というパラメーターについて、より詳細に説明する。N はポリマーのセグメント（モノマー単位に相当）当たりの原子の総数、N<sub>c</sub> は炭素原子数、N<sub>o</sub> は酸素原子数である。このパラメーターは、ポリマーのドライエッティング耐性を示す指標であり、この値が大きいほどドライエッティングによ

るエッティング速度が大きくなる（ドライエッティング耐性が低下する）。つまり、エッティング速度V<sub>etch</sub>と上記パラメーターとの間には、

$$V_{\text{etch}} \propto N / (N_c - N_o)$$

という関係がある。この傾向は、Ar、O<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>などの各種エッティングガスの種類にほとんど依存しない（J. Electrochim. Soc., 130, 143 (1983)）。エッティングガスとしては、上記の文献に記載されているAr、O<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>のほかにも、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>Br、N<sub>2</sub>、NF<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>、HBr、SF<sub>6</sub>などを用いることができる。なお、このパラメーターと、シリコン、ガラス、金属などの無機物のエッティングとは無関係である。

### 【0098】

具体的なパラメーター値を計算すると、ポリスチレン（PS）のモノマー単位はC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>であるから16 / (8 - 0) = 2である。ポリイソプレン（PI）のモノマー単位はC<sub>5</sub>H<sub>8</sub>であるから13 / (5 - 0) = 2.6である。ポリメタクリル酸メチル（PMMA）のモノマー単位はC<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H<sub>8</sub>であるから15 / (5 - 2) = 5である。したがって、PS-PMMAのブロックコポリマーでは、PSのエッティング耐性が高く、PMMAのみがエッティングされやすいことが予想できる。例えば、CF<sub>4</sub>を30 sccmの流量で流し、圧力を1.33 Pa (0.01 Torr) に設定し、進行波150 W、反射波30 W、の条件でリアクティブイオンエッティング（RIE）を行なうと、PMMAはPSに対して数倍程度のエッティング速度を示すことが確認されている。

### 【0099】

一般に芳香環が含まれていると2重結合を含むため相対的に炭素の比率が高くなるため、上記のパラメーターの値が小さくなる。上記のパラメーターからわかるように、ポリマー中の炭素が多い（上記パラメーター値が小さい）ほどドライエッティング耐性は向上し、酸素が多い（上記パラメーター値が大きい）ほどドライエッティング耐性は低下する。このことは、定性的には以下のように説明できる。炭素はラジカルに対する反応性が小さく、化学的に安定である。このため、ポリマー中の炭素が多いと各種ラジカルが攻撃してきても反応しにくいため、エッ

チング耐性が向上する。これに対し、酸素はラジカルに対する反応性が高いため、ポリマー中の酸素が多いとエッティング速度が速くエッティング耐性が低い。さらにポリマー中に酸素が含まれると酸素ラジカルが発生しやすいため、例えばC F<sub>4</sub>などのフッ素系のエッティングガスを用いると、酸素ラジカルの作用によりFラジカルが増殖してエッティングに関与するラジカルが増加するためエッティング速度が増加する。アクリル系ポリマーは酸素含有率が高く、また2重結合が少ないと認め、上記パラメーターの値が大きくなり、エッティングされやすくなる。

#### 【0100】

上述したように、本発明のミクロパターン形成材料を構成するAポリマーおよびBポリマーのN<sub>c</sub>／(N<sub>c</sub>-N<sub>o</sub>)パラメーターの比が1.4以上であれば、エッティングにより明確なパターンが形成される。この比が1.5以上、さらに2以上であれば、2種のポリマーでエッティング速度に大きな差が生じるため、加工時の安定性が向上する。また、実際にドライエッティングしたときの2種のポリマーのエッティング選択比は1.3以上、さらに2以上、さらに3以上であることが好ましい。

#### 【0101】

エッティング選択比を向上させるためには、例えばO<sub>2</sub>などをエッティングガスとして用いる場合、エッティング耐性の高いポリマーとして含けい素ポリマーを用い、エッティング耐性の低いポリマーとしてハロゲン含有ポリマーを用いることが特に好ましい。含けい素ポリマーとしてはポリ(p-トリメチルシリルスチレン)など、ハロゲン含有ポリマーとしてはポリ(クロロエチルメタクリレート)などのハロゲン含有アクリル系ポリマーが好適である。

#### 【0102】

上述したミクロ相構造形成組成物を含有する薄膜を形成するには、ガラス表面に上記樹脂組成物の均一溶液を塗布することが好ましい。均一溶液を用いることによって、製膜時の履歴が残るのを防ぐことができる。溶液中に比較的大きな粒子径のミセルなどが生成して塗布液が不均一である場合には、不規則な相分離構造が混入して規則的なパターン形成が困難となったり、規則的なパターンを形成するのに時間がかかるため好ましくない。

### 【0103】

本発明のミクロ相構造形成性樹脂組成物であるブロックコポリマーを溶解する溶媒は、ブロックコポリマーを構成する2種のポリマーに対して良溶媒であることが望ましい。ポリマー鎖同士の斥力は、2種のポリマー鎖の溶解度パラメーターの差の2乗に比例する。そこで、2種のポリマーに対する良溶媒を用いれば、2種のポリマー鎖の溶解度パラメーターの差が小さくなり、系の自由エネルギーが小さくなつて相分離に有利になる。

### 【0104】

ブロックコポリマーの薄膜を作製する場合には、均一溶液を調製できるように、150℃以上の例えば、エチルセロソルブアセテート（ECA）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エチルラクテート（EL）などの高沸点を有する溶媒を用いることが好ましい。

### 【0105】

形成したミクロ相分離構造形成組成物薄膜の膜厚は、狙いとする表面凹凸の回転半径の2倍ないし3倍の範囲が好ましい。この膜厚がこの範囲をはずれた場合、所望の平均半径を有する凹凸構造を得ることが困難となる。

### 【0106】

ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーのミクロ相分離構造は、以下のような方法により作製できる。例えば、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを適当な溶媒に溶解して塗布溶液を調製し、この塗布溶液を基板上に塗布し乾燥して膜を形成する。この膜をポリマーのガラス転移温度以上の温度でアニールすることによって、良好な相分離構造を形成することができる。コポリマーを溶融状態にし、ガラス転移温度以上相転移温度以下の温度でアニールしてミクロ相分離させた後、室温でミクロ相分離構造を固定してもよい。コポリマーの溶液をゆっくりとキャストさせることでミクロ相分離構造を形成することもできる。コポリマーを溶融し、ホットプレス法、射出成形法、ransfomer成形法などの方法によって、所望の形状に成形した後、アニールしてミクロ相分離構造を形成することもできる。

### 【0107】

あるいは、以下のような手法を採用してミクロ相分離構造を形成することもできる。

#### 【0108】

まず、2種類以上の互いに非相溶なポリマーを適当な溶媒に溶解し、塗布用溶液を調製する。この塗布用溶液を基板上に塗布して乾燥することにより、多成分多相系ポリマー薄膜を形成する。塗布法としては、スピンドルコート法、ディップコート法またはキャスト法などの方法を用いることができる。

#### 【0109】

ブレンドポリマーを溶融し、これを基板上に塗布した後に冷却して相分離構造を形成することもできる。複数のポリマーを溶融し、ホットプレス法、射出成形法、トランクスファー成形法などの方法によって、所望の形状に成形してもよい。成膜または成形後、ポリマー材料のガラス転移点以上の温度に保持してアニールすることによって、より良好な相分離構造を形成することができる。

#### 【0110】

塗布成膜過程において、塗布用溶液にドーパントなどの添加剤を混合してもよい。このような添加剤としては、互いに相分離するポリマーの一方と特異的に親和性が高いものを用いることが好ましい。この場合、相分離構造が形成される際に、親和性のよい相のみにドーパントを容易に偏在させることができる。

#### 【0111】

添加剤としては、例えばCr、V、Nb、Ti、Al、Mo、Li、Lu、Rh、Pb、Pt、Auなどの金属元素が挙げられる。これらの金属元素は、磁気記録媒体の磁性膜の成長核や、電池の電極材料として利用できる。還元により上記のような金属元素を生成する添加剤を用いてもよい。このような添加剤としては、リチウム2,4-ペニンジオネート、リチウムテトラメチルヘプタンジオネート、ルテニウム2,4-ペニンジオネート、マグネシウム2,4-ペニンジオネート、マグネシウムヘキサフルオロペニンジオネート、マグネシウムトリフルオロペニンジオネート、マンガン(II)2,4-ペニンジオネート、モリブデン(V)エトキシド、モリブデン(VI)オキシドビス(2,4-ペニンジオネート)、ネオジウム6,6,7,7,8,8-ヘプタンフルオロ

-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート、ネオジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、ネオジウム(III) 2, 4-ペンタンジオネート、ニッケル(II) 2, 4-ペンタンジオネート、ニオブ(V) n-ブトキシド、ニオブ(V) n-エトキシド、パラジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、パラジウム2, 4-ペンタンジオネート、白金ヘキサフルオロペンタンジオネート、白金2, 4-ペンタンジオネート、ロジウムトリフルオロベンタンジオネート、ルテニウム(III) 2, 4-ペンタンジオネート、テトラブチルアンモニウム・ヘキサクロロプラチネート(IV)、テトラブロモ金(III)セチルピリジニウム塩などが挙げられる。

### 【0112】

添加物として加える金属は、イオンであってもよいし、表面処理によって一方の相に対する親和性を特異的に高めた数nm～数十nm程度の超微粒子であってもよい。例えば、表面がAポリマーで被覆された金属微粒子はAポリマー相に偏析し、表面がBポリマーで被覆された金属微粒子はBポリマー相に偏析する。この場合、表面処理された金属微粒子は、ブレンドポリマーの相分離構造を構成する各相のうち高い親和性を示す相のほぼ中央部に析出する。表面がA-Bブロックコポリマーで被覆された金属微粒子は、Aポリマー相とBポリマー相との界面に析出する。このような方法を用いると、同じ金属元素でも異なる相に意図的に析出させることができる。塗布溶液にこのような超微粒子を添加した場合にも、上記と同様な塗布操作によって、超微粒子を親和性のよい相のみに偏在させることができる。

### 【0113】

添加剤を単に混合するのではなく、ポリマーの側鎖または主鎖に化学的に結合させてもよい。この場合、特定の相を形成するポリマーのみを機能性分子構造で修飾することによって、添加剤を特定の相に容易に偏在させることができる。また、ポリマーの主鎖または側鎖に特定の添加剤と結合しやすい構造を導入し、相分離構造を形成する前または後に添加剤の蒸気または溶液に接触させることによって、ポリマーに添加剤を導入してもよい。たとえば、ポリマー中にキレート構造を導入すれば金属イオンなどを添加することができる。キレート構造は主鎖に

導入してもよいし、ポリアクリル酸エステルのエステル部位などに置換基として導入してもよい。ポリマー中にピリジニウム塩構造などイオン交換能を有する構造を導入すれば、対イオン交換によって金属イオンなどを添加できる。

#### 【0114】

本発明のミクロパターン形成材料に可塑剤を添加すると、短時間のアニールでミクロ相分離構造を形成することができる。可塑剤の添加量は特に限定されないが、ブレンドポリマーに対して、1～70重量%、好ましくは1～20重量%、さらに好ましくは2～10重量%である。添加量が少なすぎると、相分離構造形成の加速効果が十分に得られないし、多すぎると相分離構造の規則性が乱されやすくなる。

#### 【0115】

可塑剤としては芳香族エステルや脂肪酸エステルなどが用いられる。具体的には、フタル酸エステル系可塑剤、例えばジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレートなど；トリメリット酸系可塑剤、例えばオクチルトリメリテートなど；ピロメリット酸系可塑剤、例えばオクチルピロメリテートなど；アジピン酸系可塑剤、例えばアジピン酸ジブトキシエチル、アジピン酸ジメトキシエチル、アジピン酸ジブチルジグリコール、アジピン酸ジアルキレングリコールなどが用いられる。

#### 【0116】

上述したように、本発明においてブレンドポリマーを相分離させる際には、ガラス転移点温度以上でアニールすることが好ましい。ところが、この加熱処理を酸素などを含有する雰囲気下で行なうと、ポリマーが酸化反応などによって変性および劣化し、良好なミクロ相分離構造を形成できなかったり、加熱処理時間が長くなったり、所望のエッチング選択性が得られなくなる可能性がある。このようなポリマーの劣化を防止するには、加熱処理を無酸素条件下、好ましくは光劣化の起こりにくい暗所で行なうことが好ましい。しかしながら、無酸素条件下でのアニールは厳重な雰囲気制御を必要とするため、製造コストの増大を招きやすい。

## 【0117】

そこで、ブレンドポリマーに酸化防止剤または光劣化防止剤を添加することが好ましい。酸化防止剤または光劣化防止剤は特に限定はされないが、酸化反応または光劣化反応によって生じるラジカル種などをトラップするラジカルトラップ剤などが良好に用いられる。

## 【0118】

具体的には例えば3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンなどのフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、スルフィド誘導体などの硫黄系酸化防止剤、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-4)セバケートなどのピペリジン系化合物に代表されるHALS(Hindered Amine Light Stabilizer)系光劣化防止剤、銅やニッケルなどの金属錯体系光劣化防止剤などが用いられる。

## 【0119】

酸化防止剤または光劣化防止剤の配合量は特に限定されないが、0.01～1.0重量%、さらに0.05～1重量%、さらに0.1～0.5重量%であることが好ましい。配合量が少なすぎると酸化防止効果または光劣化防止効果が十分でない。配合量が多すぎるとポリマーの相分離構造を搅乱するおそれがある。

## 【0120】

ポリマーに架橋剤を添加したり、架橋性基を導入することによって、相分離構造を形成した後にポリマーを相互に三次元的に架橋してもよい。このような架橋によって、相分離構造の熱的または機械的な強度をさらに向上させることができ、安定性を高めることができる。耐熱性などの耐久性を考慮すると、本来的には各相は非相溶であることが好ましいが、非相溶でない相から構成される相分離構造体であっても、相を形成するポリマーを相互に架橋することにより耐久性を改善できる。

## 【0121】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに説明する。屈折率勾配（グラジュエントインデックス）の効果を示すため、実施例1から9は有機EL素子、実施例10か

ら14はLCD、実施例14から18はPDPの表面または界面に微細な凹凸形状を形成し、輝度または反射率を評価した。

### 【0122】

実施例1から9までは屈折率勾配（グラジュエントインデックス）の効果を示すため、有機EL素子の表面にだけ微細な凹凸形状を形成して輝度を評価した。また、実施例10では素子の最表面にだけでなく各層間にも微細な凹凸を形成して、輝度を評価した。

### 【0123】

（実施例1）

まず、ポリスチレン（PS）とポリメタクリル酸メチル（PMMA）とのブロックコポリマーを溶媒としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート（PGMEA）に溶解して、ポリマー溶液を調製した。用いたブロックコポリマーにおけるPSの分子量は154800、PMMAの分子量は392300であり、 $M_w/M_n$ は1.08である。

### 【0124】

このポリマー溶液を、スピンドル法により回転数2500 rpmで平坦なガラス基板の表面に塗布して塗膜を得た。これを、110°C、90秒でプリベークして溶剤を気化し、膜厚100 nmのポリマー層を形成した。

### 【0125】

次に、窒素雰囲気中で、210°C 4時間のアニールを行なって、ブロックコポリマーにおけるPSとPMMAとを相分離させた。さらに、CF<sub>4</sub>30 sccm、圧力1.33 Pa (10 mTorr)、パワー=100 Wの条件でRIEを行なった。このとき、PSとPMMAとのエッティング速度差によりPMMAが選択的にエッティングされて、PSのパターンからなるマスク層が形成された。

### 【0126】

このマスク層を介して、同条件でさらに約60 secのRIEを行なったところ、ガラス基板表面には微細なパターンが転写された。残ったPSパターンは、O<sub>2</sub>アッシャーにより除去した。

### 【0127】

この結果、ガラス基板の表面には、凸部の直径が70nm程度、高さが80nm程度、円形度係数が0.8、面積占有率が0.4の微小な凹凸が形成された。

### 【0128】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の他方の面には、スパッタリング法によりITO薄膜を150nmの膜厚で形成して、陽極を得た。陽極上には、正孔注入層としてのN,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(以下TPD)を、蒸着法により100nm形成した。さらに、その上に発光層であるTriis-(8-hydroxyquinoline)aluminum(以下Alq3)を蒸着法により100nm形成した。

### 【0129】

最後に、Mg:Ag(5%)電極を蒸着法により150nm形成して、本実施例の有機EL素子を得た。素子の発光波長は550nmであった。

### 【0130】

また、微細な凹凸を表面に有しないガラス基板を用いた以外は前述と同様の手法により、比較例の有機EL素子を作製した。実施例1の有機EL素子は、比較例のものと比較して、10個平均で10%の輝度向上が見られた。

### 【0131】

#### (実施例2)

実施例1と同様の手法により、平坦なガラス基板上にPS-PMMAブロックコポリマーを含むポリマー膜を形成し、これを相分離させた。相分離したPSとPMMAとのエッチングは、O<sub>2</sub>30sccm、圧力13.3Pa(100mTorr)、パワー=100WでのRIEにより行なった。エッチングガスとしてO<sub>2</sub>を用いた場合には、CF<sub>4</sub>の場合とは異なって基板を削ることはできないが、PMMAが選択的にエッチングされてPSのパターンからなるマスク層が形成された。

### 【0132】

このマスク層を介して、実施例1と同様のプロセスでガラス基板のエッチングを行なった。この結果、ガラス基板の表面には、凸部の直径が70nm程度、高

さが100nm程度、円形度係数が0.8、面積占有率が0.4の微小な凹凸が形成された。

### 【0133】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の他方の面には、実施例1と同様の手法により陽極、正孔注入層、発光層、および陰極を形成して、実施例2の有機EL素子を得た。素子の発光波長は510nmであった。

### 【0134】

比較例の有機EL素子と比較したところ、実施例2は、10個平均で15%の輝度向上が見られた。

### 【0135】

(実施例3)

まず、PSとPMMAとのブロックコポリマーを溶媒としてのPGMEAに溶解して、ポリマー溶液を調製した。用いたブロックコポリマーにおけるPSの分子量は315000、PMMAの分子量は785000であり、Mw/Mnは1.08である。

### 【0136】

このポリマー溶液を、スピンドル法により回転数3000rpmで平坦なガラス基板の表面に塗布して塗膜を得た。これを、110℃、90秒でプリベークして溶剤を気化し、膜厚150nmのポリマー膜を形成した。

### 【0137】

次に、窒素雰囲気中で210℃4時間のアニールを行なって、ブロックコポリマーにおけるPSとPMMAとを相分離させることにより、直径110nm程度のPSのドットパターンを形成した。さらに、O<sub>2</sub>30scm、圧力13.3Pa(100mTorr)、パワー=100Wの条件でRIEを行なった。PSとPMMAとのエッチング速度比は1:4であることから、PMMAが選択的にエッチングされて、PSのパターンからなるマスク層が約130nmの厚さで残った。

### 【0138】

このマスク層を介して、CF<sub>4</sub>30scm、圧力1.33Pa(10mTorr)

r r)、パワー=100Wの2分間のRIEを行なったところ、幅100nm、高さ200nmのパターンが形成された。残ったPSパターンは、O<sub>2</sub>アッシュヤーにより除去した。

#### 【0139】

この結果、ガラス基板の表面には、凸部の直径が110nm、高さが200nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.45の微細な凹凸が形成された。

#### 【0140】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の他方の面には、実施例1と同様の手法により陽極、正孔注入層、発光層、および陰極を形成して、実施例3の有機EL素子を得た。素子の発光波長は510nmであった。

#### 【0141】

比較例の有機EL素子と比較したところ、実施例2は、10個平均で30%の輝度向上が見られた。

#### 【0142】

(実施例4)

実施例3と同様の手法により、平坦なガラス基板上にPS-PMMAブロックコポリマーを含むポリマー膜を形成し、これを相分離させた。相分離したPSとPMMAとのエッティングは、CF<sub>4</sub>30sccm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100WでのRIEにより行なった。このとき、PSとPMMAとのエッティング速度差によりPMMAが選択的にエッティングされて、PSのパターンからなるマスク層が形成された。

#### 【0143】

このマスク層を介して、実施例3と同様のプロセスでガラス基板のエッティングを行なった。この結果、ガラス基板の表面には、凸部の直径が110nm、高さが160nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.4の微小な凹凸が形成された。

#### 【0144】

このプロセスでは、RIEのエッティングガスとしてCF<sub>4</sub>を用いたので、PMMAの除去、およびガラス基板表面への凹凸の形成を一括して行なうことができ

た。

#### 【0145】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の他方の面には、実施例1と同様の手法により陽極、正孔注入層、発光層、および陰極を形成して、実施例4の有機EL素子を得た。素子の発光波長は510nmであった。

#### 【0146】

比較例の有機EL素子と比較したところ、実施例4は、10個平均で25%の輝度向上が見られた。

#### 【0147】

(実施例5)

実施例3と同様の手法により、平坦なガラス基板上にPSのパターンからなる約130nmの厚さのマスク層を形成した。

#### 【0148】

このマスク層を介して、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>30sccm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100WのRIEを2分間行なったところ、幅100nm、高さ300nmのパターンが形成された。残ったPSパターンは、O<sub>2</sub>アッシャーにより除去した。

#### 【0149】

この結果、ガラス基板の表面には、凸部の直径が110nm、高さが300nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.45である微細な凹凸が形成された。CF<sub>4</sub>よりも多くのフッ素原子の含まれているC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>を使用することによって、エッチングの際に大きな選択比を得ることができ、高さの大きい凹凸が形成された。

#### 【0150】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の他方の面には、実施例1と同様の手法により陽極、正孔注入層、発光層、および陰極を形成して、実施例5の有機EL素子を得た。素子の発光波長は510nmであった。

#### 【0151】

比較例の有機EL素子と比較したところ、実施例5は、10個平均で50%の

輝度向上が見られた。

### 【0152】

#### (実施例6)

実施例1と同様の手法により、平坦なガラス基板上にPS-PMMAブロックコポリマーを含むポリマー膜を形成し、これを相分離させた。次いで、出力2MeVの電子線を一括全面照射して、PMMAの主鎖を切断した。現像液(メチルイソブチルケトン-イソプロピルアルコール混合溶液)で現像した後、イソプロピルアルコールによりリシスして、PMMAだけを溶解除去しPSのパターンからなるマスク層を形成した。その後、フッ酸中でエッチングを行なった。

### 【0153】

この結果、ガラス基板の表面には、凸部の直径が80nm、高さが80nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.4の微細な凹凸が形成された。

### 【0154】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の他方の面には、実施例1と同様の手法により陽極、正孔注入層、発光層、および陰極を形成して、実施例6の有機EL素子を得た。素子の発光波長は510nmであった。

### 【0155】

比較例の有機EL素子と比較したところ、実施例6は、10個平均で7%程度の輝度向上が見られた。実施例6により、ウェットプロセスでも可能であり、十分効果があることが示された。

### 【0156】

#### (実施例7)

まず、ポリスチレン(PS)-ポリイソプレン(PI)とのブロックコポリマーを、溶媒としてのPGMEAに溶解して、ポリマー溶液を調製した。用いたブロックコポリマーにおけるPSの分子量は450000、PIの分子量は1230000であり、Mw/Mnは1.07であった。

### 【0157】

このポリマー溶液を用いた以外は、前述の実施例3と同様の手法により、平坦なガラス基板上にPS-PMMAブロックコポリマーを含むポリマー膜を形成し

、これを相分離させた。相分離したP S - P I ブロックコポリマーのうち、P I を選択的にオゾン酸化により除去して、P S のパターンからなるマスク層を形成した。

#### 【0158】

このマスク層を介して、C F<sub>4</sub>30 s c c m、圧力1.33 P a (10 mT o r r)、パワー=100 WでR I E を2分間行なうとパターンが形成された。残ったP S パターンは、O<sub>2</sub>アッシャーにより除去した。

#### 【0159】

この結果、ガラス基板の表面には、凸部の直径が140 nm、高さが220 nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.45の微細な凹凸が形成された。

#### 【0160】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の他方の面には、実施例1と同様の手法により陽極、正孔注入層、発光層、および陰極を形成して、実施例7の有機EL素子を得た。素子の発光波長は510 nmであった。

#### 【0161】

比較例の有機EL素子と比較したところ、実施例7は、10個平均で45%の輝度向上が見られた。

#### 【0162】

P I のモノマーが水を吸いにくいことから、本実施例で用いたブロックコポリマーは、重合時に高分子量のものがPMMAに比べ重合しやすい。このため、パターンを容易に大きくすることができる。

#### 【0163】

ポリマー膜の膜厚は、ブロックコポリマーにより形成されるパターンの大きさとにしなければならない。このため、大きなパターンであれば、ガラス基板に転写するパターンの高さを高くすることができる。P I の代わりにポリブタジエン(PB)を用いた場合も、ほぼ同様の構造が得られた。

#### 【0164】

##### (実施例8)

インプリント用基板として、表面にSiO<sub>2</sub>膜が表面に形成されたSi基板を

用意した。

#### 【0165】

このインプリント用基板の上に、実施例3と同様の手法により、PSのパターンからなる約130nmの厚さのマスク層を形成した。

#### 【0166】

このマスク層を介して、CF<sub>4</sub>30sccm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100WのRIEを90秒間行なったところ、パターンが形成された。残ったPSはO<sub>2</sub>アッシャーにより除去した。

#### 【0167】

この結果、凸部の直径が100nm、高さが150nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.45の円柱状凸部を有する凹凸が形成されたインプリント原盤が得られた。

#### 【0168】

一方、有機EL素子用のガラス基板上にPMMA(分子量15000)を塗布し、プリベーカーして200nm厚のPMMA膜を形成した。前述のインプリント原盤を、このPMMA膜に対して180℃で真空中、10MPaの圧力で30分間押し付けたところ、凸部の直径が100nm、高さが150nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.55である円柱状の微細な凹凸からなるPMMAパターンが形成された。

#### 【0169】

このPMMAパターンをマスクとして用いて、CF<sub>4</sub>30sccm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100Wの条件でRIEを3分間行なった。

#### 【0170】

その結果、ガラス基板の表面には、凸部の直径が110nm、高さが250nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.55である微細な凹凸が形成された。

#### 【0171】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の他方の面には、実施例1と同様

の手法により陽極、正孔注入層、発光層、および陰極を形成して、実施例8の有機EL素子を得た。素子の発光波長は510nmであった。

#### 【0172】

比較例の有機EL素子と比較したところ、実施例8は、10個平均で60%の輝度向上が見られた。

#### 【0173】

##### (実施例9)

平坦なガラス基板にレジストを塗布し、110℃でプリベークして350nm厚の塗膜を形成した。これをオーブン内で300℃1分間のベークを行なってレジスト膜を得た。このレジスト膜の上にSOG（東京応化社製OCD T-7）をスピンドル法により塗布して110nm厚の塗膜を得た。ホットプレート上で200℃60秒、さらに300℃60秒間ベークして、レジスト膜とSOG膜との積層膜を形成した。

#### 【0174】

SOG膜の上には、実施例3と同様のポリマー溶液をスピンドル法により基板に回転数2500rpmで塗布した。これを、110℃、90秒でプリベークして溶剤を気化し、ポリマー膜を形成した。

#### 【0175】

次に、窒素雰囲気中で、210℃4時間のアニールを行なって、ブロックコポリマーにおけるPSとPMMAとを相分離させた。さらに、O<sub>2</sub>30scm、圧力13.3Pa(100mTorr)、パワー=100WでRIEすることにより、相分離した膜のPSとPMMAをエッチングした。このとき、PSとPMMAのエッチング速度差によりPMMAが選択的にエッチングされて、PSのパターンからなるマスク層が形成された。

#### 【0176】

このマスク層を介して、CF<sub>4</sub>30scm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100WでのRIEによりSOG膜をエッチングした。さらにO<sub>2</sub>30scm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100WでRIEすることにより、下層のレジスト膜がエッチングされ、高さ450nmの

柱状のパターンが得られた。

#### 【0177】

次に、 $\text{CF}_4$ 30 sccm、圧力1.33 Pa (10 mTorr)、パワー=100 Wでエッティングを行なった。最後に酸素でアッシングを行なって、ポリマー膜を除去した。なお、SOG膜は、その前の $\text{CF}_4$ エッティングにより削られてなくなっていて問題にはならなかった。

#### 【0178】

この結果、より深くエッティングを行なうことができた。エッティング後のガラス基板の表面には、凸部の直径が120 nm、高さが300 nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.5の微細な凹凸が形成された。このような形状は、屈折率のグラジェントを設けるのに有利である。

#### 【0179】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の他方の面には、実施例1と同様の手法により陽極、正孔注入層、発光層、および陰極を形成して、実施例9の有機EL素子を得た。素子の発光波長は510 nmであった。

#### 【0180】

比較例の有機EL素子と比較したところ、実施例9は、10個平均で65%の輝度向上が見られた。

#### 【0181】

(実施例10)

本実施例においては、ガラス基板の一方の表面のみならず各層間にも、上述した凹凸を形成する。

#### 【0182】

まず、平坦なガラス基板の両表面に、実施例3と同様の手法によりマスク層を形成した。このマスク層を介して実施例3と同様の条件でエッティングすることにより、凸部の直径が110 nm、高さが200 nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.45である微細な凹凸がガラス基板両面に得られた。

#### 【0183】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の一方の面には、実施例1と同様

の手法により陽極、正孔注入層、発光層、および陰極を形成して、実施例10の有機EL素子を得た。素子の発光波長は510nmであった。

#### 【0184】

ガラス表面上の微細な凹凸を履歴しながら各層が形成されることから、本実施例の有機EL素子においては、自己的に各界面での微細な凹凸形状が得られた。

#### 【0185】

比較例の有機EL素子と比較したところ、実施例10は、10個平均で90%の輝度向上が見られた。

#### 【0186】

(実施例11)

通常用いられている偏光子用保護フィルム上に、実施例2と同様の手法によりPSのパターンからなるマスク層を形成した。

#### 【0187】

このマスク層を介して、同条件でさらに約40secのRIEを行なったところ、フィルム表面に微細なパターンが形成された。フィルム表面にはPSがわずかに残ってはいるが、PSと保護フィルムとは、屈折率が同程度であることから除去する必要はない。

#### 【0188】

この結果、偏光子用の保護フィルム表面に、凸部の直径が70nm程度、高さが80nm程度、円形度係数が0.85、面積占有率が0.4の微小な凹凸が形成された。

#### 【0189】

その後、微細な凹凸を形成した保護フィルムを偏光子に貼り合わせることによって、微細な凹凸を表面に有する偏光板が得られた。

#### 【0190】

凹凸を有しない比較例の偏光板の可視領域(400~800nm)全般で反射率が3%であるのに対し、ここで作製された偏光板では反射率が可視領域で0.5%に減少した。

#### 【0191】

一方、カラーフィルター用のガラス基板上に、実施例1と同様の手法によりPSのパターンからなるマスク層を形成した。このマスク層を介して同条件でさらに約60sec RIEすることにより、ガラス基板表面に微細なパターンが形成された。残ったPSは、O<sub>2</sub>アッシャーにより除去した。

#### 【0192】

この結果、ガラス基板表面には、凸部の直径が70nm程度、高さが80nm程度、円形度係数が0.85、面積占有率が0.4の微小な凹凸が形成された。

#### 【0193】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の表面には、Cr/CrO<sub>x</sub>をマスク蒸着法により形成することにより、ガラス・BM間に微細な凹凸を自己的に形成した。

#### 【0194】

微細な凹凸を有しないガラス基板に同様のBMが形成された場合、可視領域における反射率は4%であったのに対し、ここで作製されたガラス基板では、0.5%に減少した。

#### 【0195】

BMが形成されたガラス基板上には、顔料レジストを塗布・露光を繰り返してRGBを作製した。さらに、保護膜、透明電極を作製して、カラーフィルター基板を得た。そのカラーフィルター基板の他方の面には、上で作製した偏光板を貼り付けて上面ガラス基板が完成する。

#### 【0196】

その後、背面ガラス(TFT基板)に配向膜材を塗布し、配向膜にラビング(配向プロセス)処理を施す。その上にスペーサを散布して、上面ガラスと接着する。その後、真空チャンバー内に設置して、スペーサにより形成された隙間に液晶を注入する。最後に、液晶をふき取り封止材を塗布し硬化することによって、本実施例のLCDが得られる。

#### 【0197】

また、微細な凹凸を有しないガラス基板および偏光板を用いた以外は前述と同様の手法により、比較例のLCDを作製した。比較例のLCDでは可視領域にお

ける反射率が4%であるのに対し、実施例11のLCDでは可視領域における反射率が0.7%に減少した。

### 【0198】

(実施例12)

偏光子用の保護フィルム上に、実施例3と同様の手法によりPSのパターンからなるマスク層を形成した。

### 【0199】

このマスク層を介して、同条件でさらに約80secのRIEを行なったところ、フィルム表面に微細なパターンが形成された。フィルム表面にはPSがわずかに残ってはいるが、PSと保護フィルムとは、屈折率が同程度であることから除去する必要はない。

### 【0200】

この結果、偏光子用の保護フィルム表面に、凸部の直径が110nm、高さが200nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.4の微細な凹凸が形成された。

### 【0201】

その後、微細な凹凸を形成した保護フィルムを偏光子に貼り合わせることによって、微細な凹凸を表面に有する偏光板が得られた。

### 【0202】

比較例の偏光板では可視領域における反射率が3%であるのに対し、ここで作製された偏光板では反射率が可視領域で0.3%に減少した。

### 【0203】

一方、カラーフィルター用のガラス基板上に、実施例4と同様の手法によりPSのパターンからなるマスク層を形成した。このマスク層を介して、同条件でさらに2分間RIEすることにより、ガラス基板表面に微細なパターンが形成された。残ったPSは、O<sub>2</sub>アッシャーにより除去した。

### 【0204】

この結果、ガラス基板表面には、凸部の直径が110nm、高さが200nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.4の微細な凹凸が形成された。

**【0205】**

こうして得られたガラス基板を用いて、前述の実施例11と同様の手法により本実施例のLCDを作製した。

**【0206】**

比較例のLCDでは可視領域における反射率が4%であるのに対し、実施例12のLCDでは可視領域における反射率が0.5%に減少した。

**【0207】**

(実施例13)

実施例8で作製したインプリント原盤を、偏光子用の保護フィルムに対して真空中で押し付けた。この際の条件は、温度150℃、圧力10MPaとした。その結果、偏光子用の保護フィルムの表面には、凸部の直径が100nm、高さが150nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.5である微細な凹凸が形成された。

**【0208】**

その後、微細な凹凸を形成した保護フィルムを偏光子に貼り合わせることによって、微細な凹凸を表面に有する偏光板が得られた。

**【0209】**

比較例の偏光板では可視領域における反射率が3%であるのに対し、ここで作製された偏光板では反射率が可視領域で0.5%に減少した。

**【0210】**

一方、カラーフィルター用ガラス基板上にPMMAを塗布し、110℃でプリペークして200nm厚のPMMA膜を形成した。前述のインプリント原盤を、このPMMA膜に対して真空中180℃10MPaで30分間押し付けたところ、凸部の直径が100nm、高さが150nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.5である円柱状の微細な凹凸からなるPMMAパターンが形成された。

**【0211】**

このPMMAパターンをマスクとして用いて、CF<sub>4</sub>30scm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100Wの条件でRIEを3分間行なつ

た。

### 【0212】

その結果、ガラス基板表面には、凸部の直径が110nm、高さが250nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.5の微細な凹凸が形成された。残ったPMMAはO<sub>2</sub>アッシャーにより除去した。

### 【0213】

こうして得られたガラス基板を用いて、前述の実施例11と同様の手法により本実施例のLCDを作製した。

### 【0214】

比較例のLCDでは可視領域における反射率が4%であるのに対し、実施例13のLCDでは可視領域における反射率が0.5%に減少した。

### 【0215】

(実施例14)

カラーフィルター用のガラス基板に、前述の実施例9と同様の手法により、レジスト膜、SOG膜およびマスク層を形成した。

### 【0216】

このマスク層を介して、CF<sub>4</sub>30sccm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100WでのRIEによりSOG膜をエッチングした。さらにO<sub>2</sub>30sccm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100WでRIEすることにより、下層のレジスト膜がエッチングされ、高さ450nmの柱状のパターンが得られた。

### 【0217】

次に、CF<sub>4</sub>30sccm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100Wでエッチングを行なった。最後に酸素でアッシングを行なった、ポリマー膜を除去した。なお、SOG膜は、その前のCF<sub>4</sub>エッチングにより削られてなくなっていて問題にはならなかった。

### 【0218】

この結果、より深くエッチングを行なうことができた。エッチング後のガラス基板の表面には、凸部の直径が120nm、高さが300nm、円形度係数が0

・ 85、面積占有率が0.4の微細な凹凸が形成された。このような形状は、屈折率のグラジュエントを設けるのに有利である。

#### 【0219】

こうして得られたガラス基板を用いて、前述の実施例11と同様の手法により本実施例のLCDを作製した。

#### 【0220】

比較例のLCDでは可視領域における反射率が4%であるのに対し、実施例14のLCDでは可視領域における反射率が0.3%に減少した。

#### 【0221】

(実施例15)

前述の実施例14のLCDにおける光導入側に、実施例11と同様の方法で作製した偏光板を貼り付けて、本実施例のLCDを作製した。

#### 【0222】

ガラス基板および偏光板のいずれの表面にも凹凸を有しないLCDと比較して、本実施例のLCDは輝度が8%向上した。

#### 【0223】

(実施例16)

PDP用前面ガラス基板の両面に、実施例1と同様の手法によりPSのパターンからなるマスク層を形成した。

#### 【0224】

このマスク層を介して、同条件でさらに約60secのRIEを行なったところ、ガラス基板の両面に微細なパターンが形成された。残ったPSはO<sub>2</sub>アッシャーにより除去した。

#### 【0225】

この結果、ガラス基板両表面にh、凸部の直径が50～70nm程度、高さが50～80nm程度、円形度係数が0.85、面積占有率が0.4の微小な凹凸が形成された。

#### 【0226】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の一方の面に、表示電極、バス電

極をスパッタリング、露光の工程を経て形成した。さらにその上に、MgO層を蒸着法により200nmの膜厚で形成した。各層の界面には、自己的に凹凸が形成された。

### 【0227】

その後、画素等が形成された背面ガラス基板に上面ガラスと接着するためシール材を背面ガラス周辺に形成する。その後、上面ガラスと背面ガラスとを貼り合わせ、400℃に加熱してシール材を溶融し接着することによって、本実施例のPDPが完成する。

### 【0228】

また、微細な凹凸を有しないガラス基板を用いた以外は前述と同様の手法により、比較例のPDPを作製した。比較例のPDPでは可視領域における反射率が5%であるのに対し、本実施例のPDPでは可視領域における反射率が0.7%に減少した。

### 【0229】

(実施例17)

PDP用前面ガラス基板の表面に、実施例4と同様の手法によりPSのパターンからなるマスク層を形成した。

### 【0230】

このマスク層を介して、同条件でさらに2分間のRIEを行なったところ、ガラス基板の表面に微細なパターンが形成された。残ったPSはO<sub>2</sub>アッシャーにより除去した。

### 【0231】

この結果、ガラス基板表面には、凸部の直径が110nm、高さが200nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.4である微細な凹凸が形成された。

### 【0232】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の表面に、前述の実施例16と同様の手法により表示電極、バス電極、MgO層、および背面ガラス基板を形成して、本実施例のPDPを作製した。各層の界面には、自己的に凹凸が形成された。

**【0233】**

比較例のPDPでは可視領域における反射率が5%であるのに対し、本実施例のPDPでは可視領域における反射率が0.5%に減少した。

**【0234】**

(実施例18)

前面ガラス基板上にPMMAを塗布し、110℃でプリベークして200nm厚のPMMA膜を形成した。実施例8と同様の手法により作製されたインプリント基盤を、このPMMA膜に対して真空中、180℃10MPaで30分間押し付けたところ、凸部の直径が100nm、高さが150nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.5である円柱状の微細な凹凸からなるPMMAパターンが形成された。

**【0235】**

このPMMAパターンをマスクとして用いて、CF<sub>4</sub>30sccm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100Wの条件でRIEを3分間行なった。

**【0236】**

その結果、ガラス基板の表面には、凸部の直径が110nm、高さが250nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.5の微細な凹凸が形成された。残ったPMMAは、O<sub>2</sub>アッシャーにより除去した。

**【0237】**

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の表面に、前述の実施例16と同様の手法により表示電極、バス電極、MgO層、および背面ガラス基板を形成して、本実施例のPDPを作製した。各層の界面には、自己的に凹凸が形成された。

**【0238】**

比較例のPDPでは可視領域における反射率が5%であるのに対し、本実施例のPDPでは可視領域における反射率が0.5%に減少した。

**【0239】**

(実施例19)

前面ガラス基板両表面に、前述の実施例9と同様の手法により、レジスト膜、SOG膜およびマスク層を形成した。

#### 【0240】

このマスク層を介して、CF<sub>4</sub>30 sccm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100WでのRIEによりSOG膜をエッティングした。さらにO<sub>2</sub>30 sccm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100WでRIEすることにより、下層のレジスト膜がエッティングされ、高さ450nmの柱状のパターンが得られた。

#### 【0241】

次に、CF<sub>4</sub>30 sccm、圧力1.33Pa(10mTorr)、パワー=100Wでエッティングを行なった。最後に酸素でアッシングを行ない、ポリマー膜を除去した。なお、SOG膜は、その前のCF<sub>4</sub>エッティングにより削られてなくなっていて問題にはならなかった。

#### 【0242】

この結果、より深くエッティングを行なうことができた。エッティング後のガラス基板の表面には、凸部の直径が120nm、高さが300nm、円形度係数が0.85、面積占有率が0.5の微細な凹凸が形成された。このような形状は、屈折率のグラジェントを設けるのに有利である。

#### 【0243】

こうして微細な凹凸が形成されたガラス基板の表面に、前述の実施例16と同様の手法により表示電極、バス電極、MgO層、および背面ガラス基板を形成して、本実施例のPDPを作製した。各層の界面には、自己的に凹凸が形成された。

#### 【0244】

比較例のPDPでは可視領域における反射率が5%であるのに対し、本実施例のPDPでは可視領域における反射率が0.3%に減少した。

#### 【0245】

##### 【発明の効果】

本発明の一態様によれば、装置内部の光を効率よく取り出し、かつ表示側の反

射率を低減した表示装置が提供される。また、本発明の他の態様によれば、装置内部の光を効率よく取り出し、かつ表示側の反射率を低減した表示装置を、高い生産性をもって安価に得るための透明基板の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施形態にかかる有機EL素子の構造を表わす断面図。

【図 2】 本発明の一実施形態にかかる表示装置用透明基板の製造方法を表わす工程断面図。

【図 3】 本発明の他の実施形態にかかる表示装置用透明基板の製造方法を表わす工程断面図。

【図 4】 本発明の他の実施形態にかかる表示装置用透明基板の製造方法を表わす工程断面図。

【図 5】 本発明の一実施形態にかかる液晶表示装置の構造を表わす断面図。

【図 6】 本発明の他の実施形態にかかるLCDの製造方法を表わす工程断面図。

【図 7】 本発明の一実施形態にかかるPDPの構造を表わす断面図。

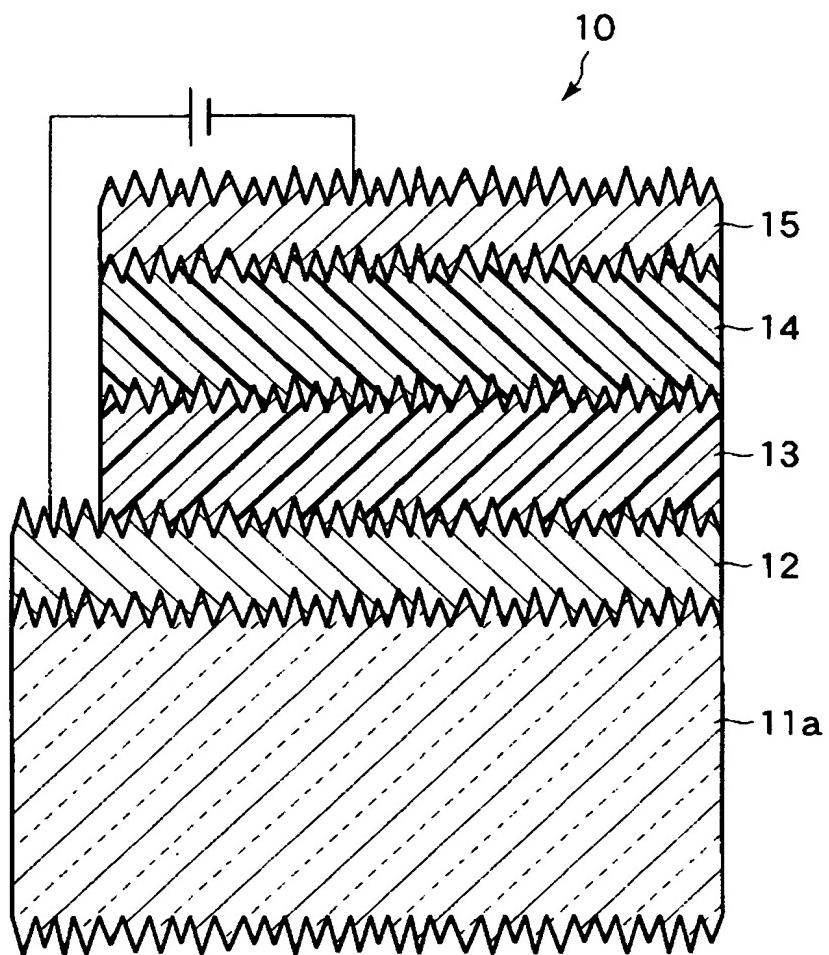
【符号の説明】

10…有機EL素子, 11a…透明基板, 12…陽極, 13…正孔注入層, 14…発光層, 15…陰極, 16…マスク材料層, 16a…ポリマーパターン, 17…パターントランスマスク層, 18…インプリント用基板, 18a…インプリント用原盤, 19…ポリマー膜, 20…SOG膜, 20a…SOGパターン, 21…LCD, 22…ガラス基板, 23…TFT, 24…ITO, 25…TFT基板, 26…ブラックマトリックス, 27…カラーフィルター, 28…保護膜, 29…ITO膜, 30…ITO基板, 31…液相層, 32…ポリイミド膜, 33…接着層, 34…偏光板, 36…PDP, 37…透明支持基板, 38a…電極, 38b…電極, 39a…保護膜, 39b…保護膜, 40…放電セル, 41…障壁, 42…蛍光体, 43…表示側透明基板。

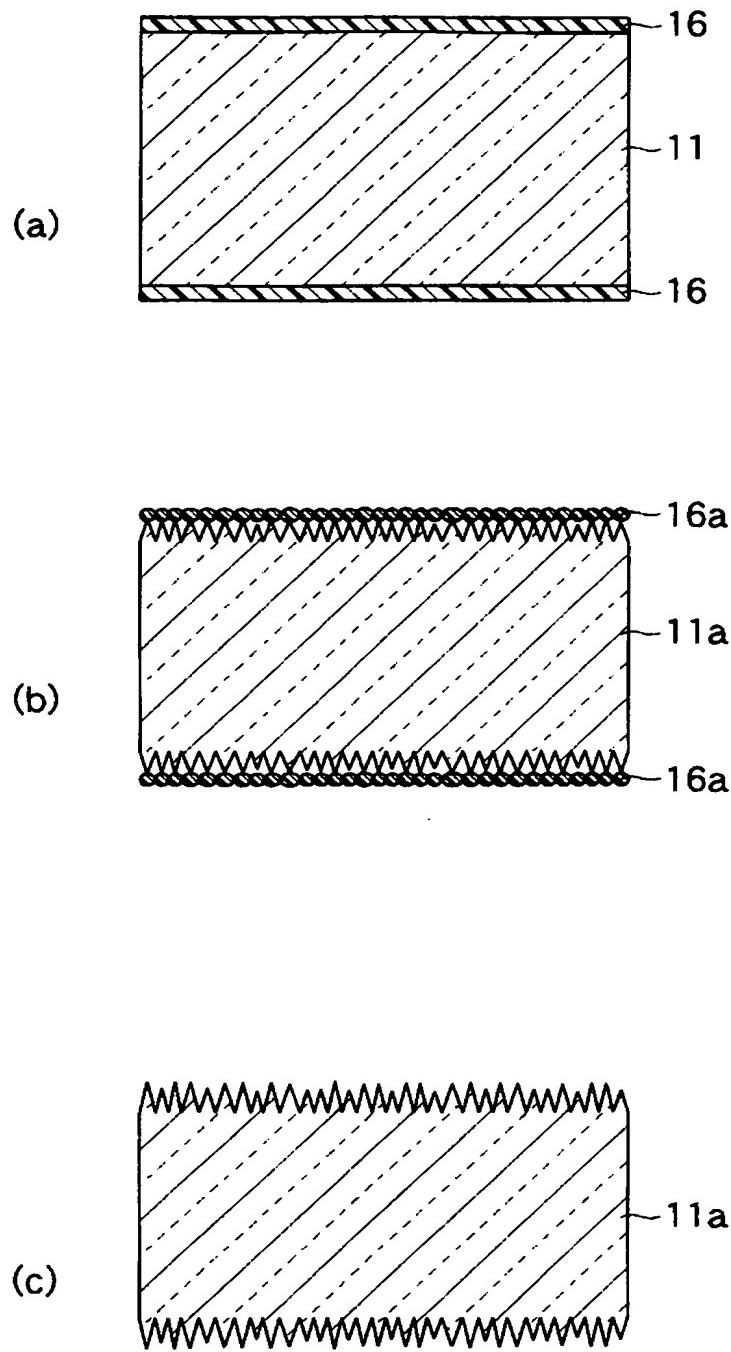
【書類名】

図面

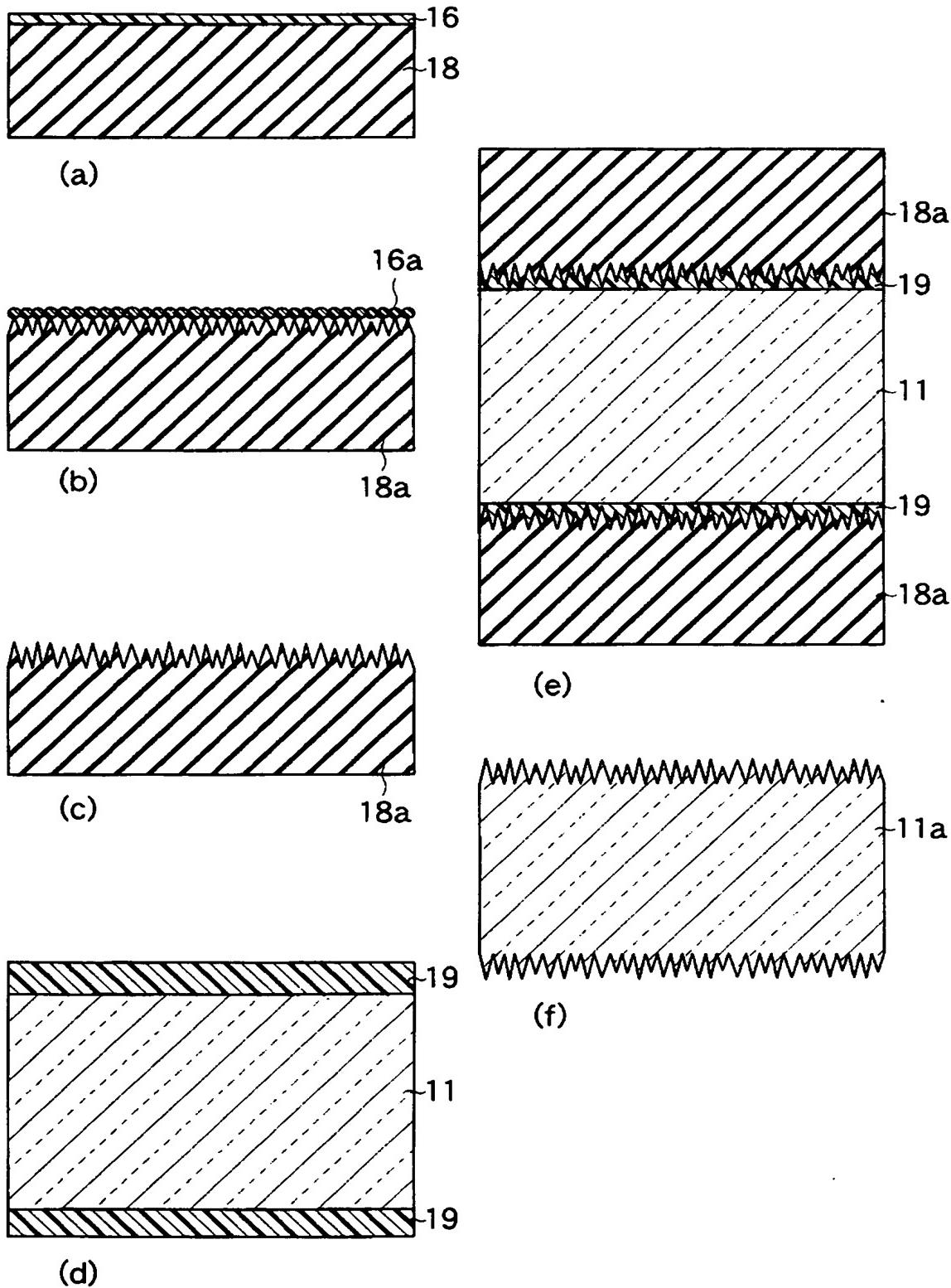
【図 1】



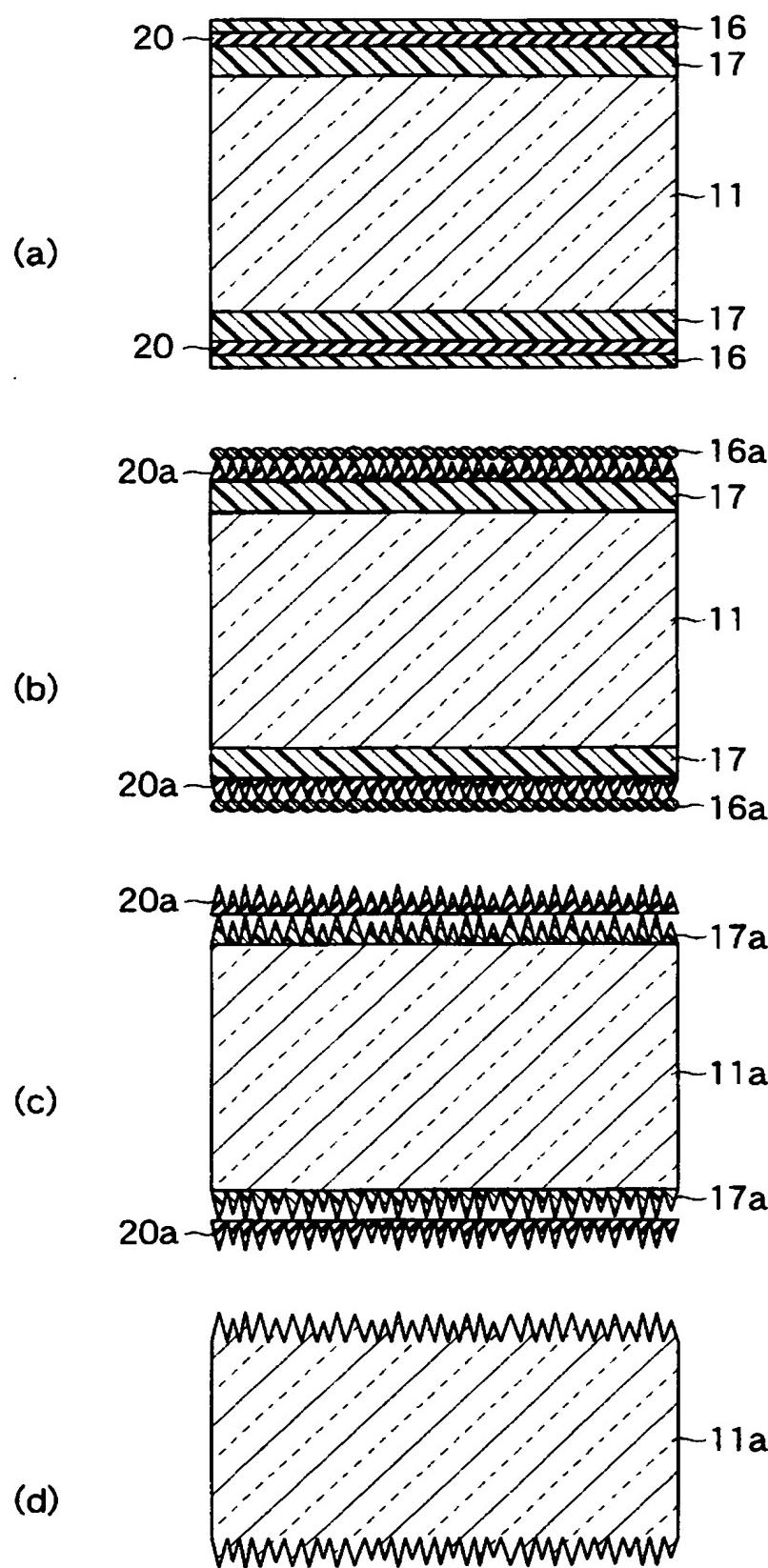
【図2】



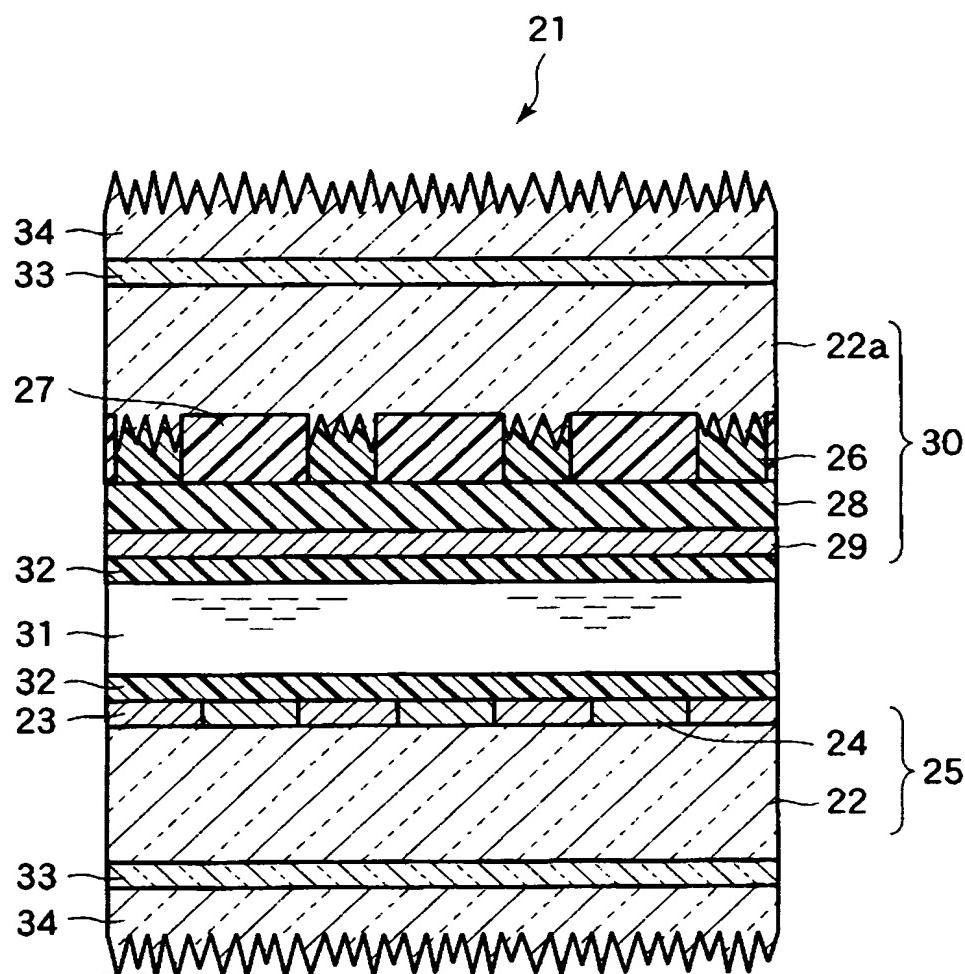
【図3】



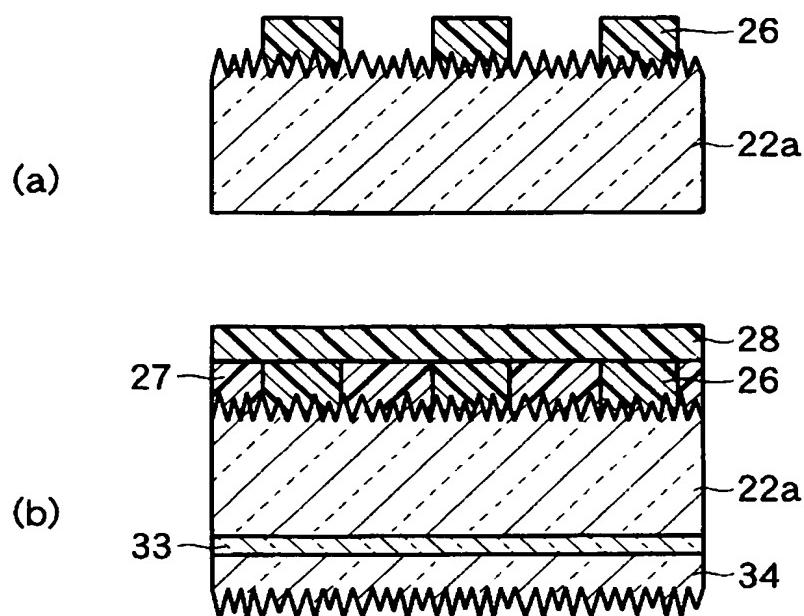
【図 4】



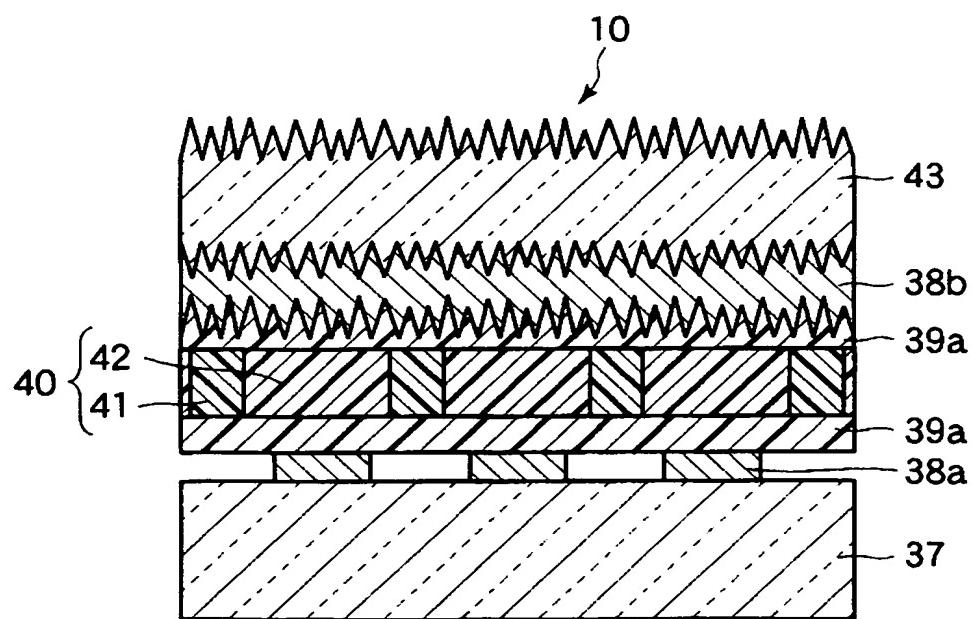
【図5】



【図 6】



【図 7】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 装置内部の光を効率よく取り出し、かつ表示側の反射率を低減した表示装置を提供する。

【解決手段】 基板（11a）と、この基板上に形成され、表示領域を含む複数の層からなる積層構造（12，13，14，15）とを具備する表示装置である。表示側最外表面および前記層間の界面の少なくとも一つに凹凸を有し、前記凹凸の凸部は、平均円相当直径が50nm以上250nm以下、平均高さが100nm以上500nm、円形度係数が0.6以上1以下、面積占有率が20%以上75%以下であることを特徴とする。

【選択図】 図1

特願2003-049612

出願人履歴情報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 2001年 7月 2日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
氏 名 株式会社東芝